

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343222

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

A 6 1 K 7/40

A 6 1 K 7/40

C 0 1 B 33/18

C 0 1 B 33/18

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平10-164401

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月29日

(71) 出願人 390005728

洞海化学工業株式会社

福岡県北九州市若松区北湊町13番1号

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(71) 出願人 591119750

岩瀬コスファ株式会社

大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番11号

(72) 発明者 寺瀬 邦彦

福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞

海化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小池 信夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカー金属酸化物微粒子複合体を配合した化粧料

(57) 【要約】

【課題】 紫外線防御効果が高く、皮膚への安全性に優れ、使用感にすぐれた化粧料を提供する。

【解決手段】 鱗片状シリカ一次粒子が重なりあって形成される間隙があるシリカ凝集体粒子の表面上に紫外線遮蔽作用等を有する金属酸化物微粒子を担持させたシリカと金属酸化物からなる複合体を化粧料に配合する。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下(1)～(3)の条件により特徴付けられるシリカー金属酸化物微粒子複合体を配合した化粧料。

(1) 前記複合体が、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なりあって形成される間隙を有するシリカ凝集体粒子の表面上および該間隙内表面上に、金属酸化物微粒子が担持されているものであり、(2) 該金属酸化物微粒子が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄および酸化ジルコニウムからなる群より選択される1種または2種以上の微粒子であり、かつ、(3) 前記複合体総重量中の金属酸化物微粒子の重量割合が、1～80重量%である。

【請求項2】 化粧料中に配合されるシリカー金属酸化物微粒子複合体の配合割合が1～50重量%である請求項1記載の化粧料

【請求項3】 化粧料が、清浄用化粧料、頭髮化粧料、基礎化粧料、メイクアップ化粧料、日焼け・日焼け止め化粧料、爪化粧料、アイライナー化粧料、口唇化粧料、口腔化粧料、入浴用化粧料の何れかである請求項1または2記載の化粧料。

【請求項4】 金属酸化物微粒子が紫外線遮蔽機能を有するものである請求項1～3の何れかに記載の化粧料。

【請求項5】 金属酸化物微粒子の一次粒子の大きさ(粒径)が、0.002～0.5 μ mのものである請求項1～4の何れかに記載の化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線遮蔽機能等を有する金属酸化物微粒子が、鱗片状シリカからなるシリカ凝集体粒子表面に担持されているシリカー金属酸化物微粒子複合体を配合した化粧料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】紫外線の皮膚に対する有害性は、オゾン層の破壊の問題を契機として近年非常に注目されるようになった。紫外線を浴びると真皮の乳頭部まで達して急性炎症を起こし水泡や紅斑を作り、色素細胞のメラニン形成が促進されて皮膚は黒変する。また、長時間繰り返し紫外線に曝されると、皮膚組織のコラーゲン線維が破壊され、小ジワの発生、シミやソバカスなどの色素沈着および皮膚の老化の原因となるほか、最悪の場合、皮膚の細胞の遺伝子を傷つけ、皮膚癌を誘発する危険性があることがわかってきた。

【0003】また一説によると、皮膚のシワやシミなどの原因の80%は紫外線に曝されることによるものとさえされ、紫外線の悪影響が予想以上の多方面にわたることは、最近の多数の皮膚科学の文献に記載されていることから明らかである。

【0004】こうして紫外線の皮膚への影響が明らかになるにつれて、サンスクリーン(紫外線カット)機能を

有する化粧料に対する要望が高くなってきている。これらの化粧料には、紫外線を遮蔽する目的で、有機系及び無機系の紫外線遮蔽剤が配合されている。

【0005】有機系の紫外線遮蔽剤としては、ベンゾフェノン系、ケイ皮酸系、安息香酸系等のものが知られており、皮膚を隠蔽することなく紫外線を効率的に遮蔽しうることから、従来より多く使用されてきた。しかしながら、有効な日焼け止め効果を得るためには、化粧料組成物中に多量にこれら紫外線遮蔽剤を配合しなければならない。しかし、多量に配合すると、他の基剤との低相溶性に基づく相分離、紫外線遮蔽剤による他の基剤の変質、紫外線遮蔽剤の分解による紫外線遮蔽能の低下及び着色、並びに皮膚に対する刺激の増大等人体に対する悪影響等の種々の問題を生じさせる。

【0006】一方、無機系の紫外線遮蔽剤としては、金属酸化物としての二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム等が知られている。これらは広範囲に紫外線遮蔽効果を有し、紫外線による変質が少なく、また、経皮吸収されないため、皮膚刺激性の問題が極めて少ない特徴を有している。しかしながら、他方、隠蔽力が高いため、塗布すると皮膚を白化あるいは着色するため、外観上不都合であり、化粧料に多量に配合することは困難である。

【0007】また、紫外線遮蔽剤としての二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄、酸化ジルコニウム等の金属酸化物は微粒子状にしたり、薄片状にすることで塗布時の白化あるいは着色を制御することが出来る。しかしながら、微粒子状にしたときには、一般的にこれらは極めて凝集を起こしやすく、日焼け止め効果を十分に発揮できないばかりか、その使用感においてものびが悪いという課題を有していた。

【0008】また、金属酸化物を薄片状とすると、皮膚に対する安全性が高く化粧仕上がりが自然なものが得られるものの、これらを単独で使用しても、あるいは安全性に問題のない量の有機系の紫外線遮蔽剤と併用しても、十分な日焼け止め効果が得られないという課題を有していた。

【0009】このような問題を解決するため、特許第2591946号においては、二酸化チタン等の金属酸化物微粒子を、薄片状のシリカマトリクス内部に均一に分散含有せしめたものが提案されている。その具体的な製法は、二酸化チタン等の金属酸化物微粒子をシリコンアルコキシド溶液または水ガラス溶液に長時間かけて分散後、酸で加水分解して、この微粒子分散溶液中にスライドガラスを浸漬し、これを極めてゆっくりと(50～75cm/分)引上げて、乾燥・焼成して、該スライドガラス上に、金属酸化物微粒子を内部に分散含有する薄片状シリカを形成するものである。

【0010】この技術によれば、金属酸化物微粒子が薄片状のシリカにより内包されており、その表面が露出し

ていないため、化粧品等の構成成分を変質させる問題は解決されたとする。しかしながら、提案されているスライドガラス等の平板上に薄片状シリカの液膜を形成させこれを乾燥する方法は、本質的に極く少量を実験室的に生産する方法であって、到底工業的生産に適用できるものではない。本発明者らが検討したところによると、例えばシリコンアルコキシド溶液からのスライドガラスの引上げ速度を少し速くしただけで、得られた薄片状シリカの紫外線遮蔽機能が予想外に悪くなってしまう。これについては、スライドガラス上の液厚みが容易に変化する等の原因により、金属酸化物微粒子が薄片状シリカ内部で実質的に十分分散せず、かなり凝集しているのではないかと推定される。このように、金属酸化物微粒子が薄片状シリカ内部に均一に分散しない場合、紫外線遮蔽機能が低下することは、該特許の発明者らも認めているところである。すなわち、薄片状シリカの厚みコントロールを、スライドガラスの引上げ速度により行わなければならない方法を、スケールアップして工業的規模で行うことは、實際上極めて困難である。

【0011】また、特公平5-75684号においては、鱗片状のシリカと鱗片状の二酸化チタンとを含量含む透明な混合酸化物が提案されている。該混合酸化物は、シリカと二酸化チタンのそれぞれのコロイド溶液を混合し、それを凍結して、水の結晶粒子間に鱗片状の混合酸化物を形成するものである。この方法では、シリカと二酸化チタンの分散状態を制御することは困難で、二酸化チタンによる紫外線遮蔽効果を効率よく引き出すことは極めて難しい。

【0012】従って、これら提案されている紫外線遮蔽剤を化粧料に配合した場合、配合料に見合った効率的な紫外線遮蔽効果を賦与することは、実際上はそう容易ではないと言わざるをえない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、鱗片状シリカからなる凝集体粒子を基材(マトリクス)とし、この表面上や間隙内表面上に、紫外線遮蔽機能等を有する金属酸化物微粒子を担持せしめて複合体とし、この複合体を化粧料に配合してなる、従来にない紫外線遮蔽性能や使用感にすぐれた化粧料を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】このような状況に鑑み、本発明者らは鋭意検討したところ、鱗片状シリカは凝集して多数の間隙を有する特異な形状の凝集体粒子を形成しており、この鱗片状シリカに二酸化チタンや酸化亜鉛等の金属酸化物微粒子を機械的に混合して得られた、一見単なる混合物と見えるものが、実際ミクロな状態においては、該金属酸化物微粒子が、該シリカ凝集体粒子の表面や間隙内部表面に極めて分散性よく配列して担持されている予想外の状態にあることを見出した。従って、

それ自身優れた紫外線遮蔽効果等を有する複合体を形成しており、これを化粧料に配合すると、優れた紫外線遮蔽効果および使用感を兼ね備えた極めて好ましい化粧料となしうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0015】すなわち、本発明に従えば、以下の化粧料が提供される。すなわち、以下(1)～(3)の条件により特徴付けられるシリカ-金属酸化物微粒子複合体を配合した化粧料。

(1) 前記複合体が、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なりあって形成される間隙を有するシリカ凝集体粒子の表面上および該間隙内表面上に、金属酸化物微粒子が担持されているものであり、(2) 該金属酸化物微粒子が、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄および酸化ジルコニウムからなる群より選択される1種または2種以上の微粒子であり、かつ、(3) 前記複合体総重量中の金属酸化物微粒子の重量割合が、1～80重量%である。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0017】本発明においては、金属酸化物微粒子をその表面に担持するシリカ凝集体粒子は、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なりあって形成される、間隙を有する凝集体粒子である。

【0018】このような、鱗片状シリカ一次粒子が重なりあって形成されるシリカ凝集体粒子自体は、所謂シリカ-X(以下 $\text{Si-O}_2\text{-X}$ とも表示する。)やシリカ-Y(同様に $\text{Si-O}_2\text{-Y}$ とも表示する。)等と称して、従来から学術的研究の対象としては、すでにその存在が知られていたものである。

【0019】すなわち、これらシリカ-X等は、無定形(アモルファス)のシリカを水熱処理して、クリストバライトや石英(クォーツ)を形成させる過程で生じる、中間的なまたは準安定な相であり、シリカの準結晶質とも言うべき微弱な結晶相である。なお、シリカ-Xとシリカ-Yは、X線回折パターンは異なるが、電子顕微鏡で観察される粒子外観は酷似しており、いずれも本発明の目的に好ましく使用できるものである。

【0020】従来の典型的なシリカ-X等の製法は、シリカゲル(シリカキセロゲル)やエアロゾル等を出発物質として、これを水熱処理するものであり、例えば、シリカ-Xを最初に見出したHeydemann は、沈降性シリカ及びエアロゾル(SiCl_4 を高温熱分解して得られる超微粒子の非晶質シリカ)を出発物質とし、これをオートクレーブ中で 180°C で1.5～2.4日水熱処理することによりシリカ-Xを得ている(Heydemann, A., Beitr. Mineral. Petrogr., 10, 242-259(1964))。

【0021】一方、シリカ-Yについては、Mitsyuk らが比表面積 $600\sim700\text{m}^2/\text{g}$ のシリカゲルを出発物質として用い、 NaOH 等の溶液中で $145\sim155$

°Cで、200～220時間水熱処理することによりシリカ-Yを得ており(Mitsuyuk, B.A. et al. Geochem. Int. 13, 101-111(1976))、また、Kitaharaらは、比表面積約600m²/gのシリカゲル(和光純薬(株)製シリカゲルG)を出発物質とし、NaCl含有KOH溶液中で、150～160°Cで70～170時間水熱処理することにより、シリカ-Yを得ている(Kitahara, S. et al. Proc. Inst. Symp. Hydrotherm. React, 1st(1983))。

【0022】本発明で使用する鱗片状シリカ一次粒子としては、その厚さが0.001～1μm、好ましくは0.01～0.5μmであり、厚さに対する鱗片状板の最長長さの比(アスペクト比)が少なくとも10、好ましくは30以上、さらに好ましくは50以上、厚さに対する鱗片状板の最小長さの比が少なくとも3、好ましくは10以上、さらに好ましくは20以上を有する鱗片状のシリカである。

【0023】鱗片板の厚さが0.001μm未満の場合には、鱗片板の機械的強度が不十分となり好ましくない。一方、鱗片板の厚さが1μmより大きくなると、化粧料に配合したときの展着性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。また、アスペクト比が10未満の場合には、同様に展着性が十分でなくなるおそれがあるので好ましくない。

【0024】なお、厚さに対する最長長さの比および最小長さの比の上限は特に規定するものではないが、前者は300以下、好ましくは200以下が实际的であり、後者は150以下、好ましくは100以下が实际的である。

【0025】上記のように、本発明に云う鱗片状のシリカの厚さ、長さは特に断らないが、その一次粒子についての平均値を意味する。

【0026】ここで、鱗片状とは、実質的に薄い板状の形を有していればよく、これがさらに、部分的または全体的に曲がったり、ねじれていてもよい。

【0027】鱗片状シリカの製造方法としては、特に限定するものではなく、任意の方法が採用できる。例えば、特開平2-258615号に開示されているように、適当なSiO₂濃度に調整した水ガラスを、銅板上にコーティングし、CO₂ガスによりゲル化乾燥した後、苛性ソーダ水溶液中に浸漬した状態でオートクレーブ処理し、最後に銅板上から掻き落とすことによる方法が採用できる。

【0028】しかしながら、より好ましくは、本発明者らが特願平9-364855号で提案している、以下の製造方法である。この方法に従えば、鱗片状シリカ一次粒子だけでなく、該鱗片状の一次粒子が互いに融着し不規則に重なりあって形成される間隙を有する、シリカ凝集体粒子がそのまま得られるという利点を有する。

【0029】すなわち、シリカヒドロゲルを、アルカリ金属塩の存在下に水熱処理せしめる方法である。ここで

シリカヒドロゲルとしては、珪酸アルカリ水溶液と鉍酸水溶液とを、放出口を備えた容器内に別個の導入口から導入して瞬間的に均一混合し、SiO₂濃度換算で130g/l以上、pH7～9であるシリカゾルを生成せしめ、これを直ちに、上記放出口から空気等の気体媒体中に放出させ、放物線を描いて滞空させる間に空中でゲル化させるものである。落下地点には、水を張った熱成槽を置いておき、ここに落下せしめて数分～数10分熱成させる。

10 【0030】これに酸を添加してpHを下げ、水洗したものが本発明で使用するに好ましい球状のシリカヒドロゲルである。

【0031】得られたシリカヒドロゲルは、粒度がよく揃った粒径2～6mm程度の透明で弾力性を有する球状粒子であり、一例では、SiO₂に対して重量比で約4倍程度の水を含有している(即ち、SiO₂20重量%、水分80重量%程度)ものである。

20 【0032】本発明においては、このようなシリカヒドロゲルを出発原料とし、これをオートクレーブ等の加熱圧力容器中で加熱して水熱処理を行い、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なり合ったシリカ凝集体粒子を生成させる。

【0033】その場合、この球状シリカヒドロゲルをそのまま使用してもよいが、好ましくは、粉碎または粗粉碎して、粒径0.1～3mm程度としたものが、オートクレーブ中での攪拌をより効果的に行えるために望ましい。

30 【0034】オートクレーブとしては特にその形式を限定するものではないが、少なくとも加熱手段と攪拌手段及び好ましくは温度測定手段を備えたものであればよい。

【0035】なお、シリカヒドロゲルを水熱処理するために、オートクレーブに仕込む場合、蒸留水やイオン交換水のごとき精製水を加えることにより、シリカヒドロゲル濃度を所望の範囲に調整することが好ましい。オートクレーブ内の処理液中の総シリカ濃度は、攪拌効率、結晶成長速度、収量等を考慮して選択されるが、通常、全仕込み原料基準でSiO₂として1～30重量%である。ここで処理液中の総シリカ濃度とは、系内の総シリカ濃度を意味し、シリカヒドロゲル中のシリカのみでなく、アルカリ金属塩として珪酸ナトリウム等を使用した場合は、これに珪酸ナトリウム等により系に持ち込まれるシリカをも加えた値である。

【0036】水熱処理におけるシリカ/アルカリモル比(SiO₂/Me₂O)は、4～15mol/molの範囲が好ましい。ここで、Meはアルカリ金属を示す。

【0037】また、水熱処理の温度範囲は150～220°Cが好ましい。

50 【0038】水熱処理所要時間は、水熱処理温度やシリカ/アルカリモル比等により変わり得るが、通常5～5

0時間程度である。

【0039】水熱処理終了後、水熱処理生成物をオートクレーブより取り出し、汙過、水洗する。水洗処理後の粒子は、10重量%の水スラリーとしたときのpHが5～9であることが好ましく、より好ましいpHは6～8である。

【0040】この水熱処理生成物のケーキを、汉過、水洗した状態において顕微鏡的に見ると、個々の鱗片状の一次粒子同志が重なり合い癒着したようなシリカ凝集体粒子(二次粒子)を形成していることがわかる。すなわち、この方法により得られる鱗片状シリカ一次粒子の大部分は、結晶成長の課程において粒子同志が融着し、互いに不規則に重なり合って二次粒子たるシリカ凝集体を形成すると考えられる。該凝集体は、鱗片状シリカがこのように不規則に重なり合うことによって形成される多数の間隙を有している点に特徴を有するものである。

【0041】汉過、水洗後乾燥するが、乾燥装置は特に限定されるものではなく、気流乾燥機、流動層乾燥機、媒体流動乾燥機、熱風乾燥機、スプレードライ乾燥機等任意の装置を採用できる。また乾燥温度は通常、50～300℃程度で行うのが好ましい。

【0042】〔図1〕はこのようにして得られたシリカ凝集体粒子を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真であって、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なり合い、この重なりによって作られる多数の間隙(空隙またはポケット)が存在するシリカ凝集体粒子を形成している状態が明確に認められる。該凝集体は見かけ上、キャベツ状、タマネギ状、花卉状、つぼみ状等、状態により種々に表現される形態を取りうるものである。

【0043】なお、ここに鱗片状シリカ粒子が不規則に重なり合うとは、二つの鱗片状粒子の面が完全に重なる場合のみでなく、面の一部と面の一部、面と辺、辺と辺の重なり等種々の空間的配置関係における重なりを意味し、これにより種々の形態の間隙が形成される。また、かくして生成された凝集体粒子表面上に、個々の鱗片状シリカ粒子がさらに重なり合い融合することにより、新たな間隙を生成するとともに、より大きな凝集体粒子が形成されることも当然考えられる。

【0044】本発明においては、かくして形成した鱗片状シリカ一次粒子からなるシリカ凝集体粒子の表面上に、紫外線遮蔽性能等を有する金属酸化物微粒子を担持する。この担持操作は、シリカ凝集体粒子に紫外線遮蔽機能等を有する金属酸化物微粒子を添加して混合することにより容易になされる。

【0045】紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物微粒子としては、人体に対する安全性に優れた二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄(酸化第一鉄、酸化第二鉄)、酸化ジルコニウムが好ましい。

【0046】なお、場合によってはそれ以外の金属酸化物も使用可能である。例えば、酸化クロム、酸化アルミ

ニウム、酸化マグネシウム、酸化銀、酸化第一銅、酸化第二銅、酸化第一コバルト、四三酸化コバルト、酸化第二コバルト、酸化第一ニッケル、酸化第二ニッケル、酸化トリウム、酸化タングステン、酸化モリブデン、二酸化マンガン、三酸化マンガン、酸化ウラン、酸化トリウム、酸化ゲルマニウム、酸化第一錫、酸化第二錫、一酸化鉛、四三酸化鉛、二酸化鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、三酸化ビスマス等である。

【0047】本発明における金属酸化物の微粒子とは、所謂超微粒子と称するものをも包含するもので、一次粒子の大きさ(粒径)が、0.002～0.5μmのものである。そして、0.01～0.5μmが好ましく、0.03～0.3μmであるものがさらに好ましい。0.002μm未満になると、比表面積が増大してはじめて凝集状態にあり、微粒子を十分分散した状態でシリカ凝集体粒子に添加混合することができず、所望の紫外線遮蔽機能等が得られないので好ましくない。また0.5μmを越えると、微粒子自身の有する紫外線遮蔽機能等が低下するだけでなく、該金属化合物微粒子が基材であるシリカ凝集体粒子の表面や間隙内表面上に安定的に担持させることができず好ましくない。

【0048】本発明における金属酸化物の微粒子の粒子形態としては基本的には球形であるものが好ましく、その場合は、粒径は直径を表すことになる。しかして、不定型や針状形のような非球形の粒子の場合であってもよく、その場合は、粒径とは最大径を指称するものとする。

【0049】複合体中の金属酸化物微粒子の配合量は1～80重量%が好ましく、2～70重量%(金属酸化物+シリカ複合体合計重量基準)が特に好ましい。これが1重量%未満では、その金属酸化物微粒子が奏すべき機能、例えば紫外線遮蔽効果が十分に得られず好ましくない。また一方、80重量%を越えると、金属酸化物微粒子をシリカ凝集体粒子の表面や間隙内表面上に分散性よく担持させることが困難で、該金属酸化物粒子が凝集を起こし、紫外線遮蔽効果等が減少するばかりでなく、担持状態も不安定になるので好ましくない。

【0050】本発明で使用する金属酸化物微粒子は、公知の方法によりそれぞれ合成してもよいが、一般的には、それぞれについて、種々の粒径を有するものがすでに市販品として入手可能であり、これらをそのまま使用することにより、十分本発明の目的を達成することができる。

【0051】シリカ凝集体粒子への担持は、上記したように、このような金属酸化物微粒子を添加して混合することにより容易になされる。

【0052】混合は、通常使用される固体混合機により行われる。例えば、円筒型混合機、円錐型混合機、V型混合機、Y型混合機、二重円錐型混合機、正立方体型混合機等の容器回転型混合機；リボン型混合機、スクリュ

一型混合機、鋤型混合機、ミューラー型混合機、単軸ローター型混合機、二軸ローター型混合機等の容器固定内部攪拌型(内部回転翼型)混合機;逆回転ミューラー型等の容器回転内部攪拌型混合機のいずれもが好適に使用される。さらに、容器を振盪させる形式の混合機であってもよい。なお、容器回転型混合機の場合、被混合物に、より強い剪断力を与えて微粒子同志の凝集を防止し、混合速度を大きくするため、内部にアルミナボールやジルコニアボール等を共存させることが場合によっては好ましい。

【0053】混合時間は使用する混合機の形式、処理するシリカ凝集体粒子や金属酸化物微粒子のそれぞれの粒径、形状、密度、仕込み量、湿潤度、目的とする混合度等により異なりうるが、通常、5分～10時間程度である。

【0054】本発明においては、混合処理は、乾燥したシリカ凝集体粒子に乾燥した金属酸化物微粒子を添加混合することを基本とするが、必ずしもこれに拘泥するものではない。例えば、水熱処理生成物であるシリカ凝集体粒子からなる湿潤ケーキを乾燥することなく、これに金属酸化物粒子を添加して、混合処理を行うことも可能である。湿潤ケーキを使用する場合は、ニーダーミキサー、ボニーミキサー、ミューラーミキサー、インターナルミキサー、ロールミル等の所謂捏和機と称されているものを使用することが好ましい。さらに、乾燥装置を備えた捏和機を使用すれば、混合と乾燥を同時に行うことができてより好都合である。なお、金属酸化物微粒子としては、凝集を防止するため、適当な液体媒体中に高分散させたゾル状態のものが市販されているが、これについても、捏和機タイプの混合機を使用することが好ましい。

【0055】〔図2〕は、〔図1〕に示したシリカ凝集体粒子84重量部に、二酸化チタン微粒子(石原テクノ(株)製、商品名;TTO-55A、平均粒子径0.03～0.05 μ m)を16重量部配合して30分混合したSEM写真である。

【0056】二酸化チタン微粒子は、鱗片状シリカ一次粒子が不規則に重なりあって形成される間隙を有するシリカ凝集体粒子の表面上あるいは該間隙内表面上に、点々と分散して担持されている状態にあり、シリカ凝集体粒子表面から離れて遊離の状態にある二酸化チタン微粒子は殆ど認められない。また、シリカ凝集体粒子は、目視で確認できるほど大きく解砕されておらず、ほぼ元の形状を保持していることが判った。

【0057】なお、本発明者らによって提案された方法により得られたシリカ凝集体粒子は、以下の特性を有するので、その用途が化粧品に添加するような場合は、特に好ましい。

【0058】すなわち、このシリカ凝集体粒子は、労働省安全衛生法に関する告示に示された作業環境測定基準

に則る作業環境測定ガイドブック(鉱物性粉塵関係 労働省安全衛生部環境改善室編)に記載されている、X線回折分析法により測定した、珪肺を引き起こす原因とされる結晶型の遊離珪酸の測定値が10%未満、好ましくは5%未満、さらに好ましくは2%未満(検出限界以下)と、極めてわずかな低結晶性の鱗片状シリカからなるものであり、人体に対して十分安全である。

【0059】本発明の、化粧料に配合する鱗片状シリカ凝集体粒子に紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物微粒子を担持させた微粒子複合体は、化粧料配合用紫外線遮蔽剤として極めて有用で、清浄用化粧料、頭髮化粧料、基礎化粧料、メイクアップ化粧料、日焼け・日焼け止め化粧料、爪化粧料、アイライナー化粧料、口唇化粧料、口腔化粧料、入浴用化粧料に好適に使用できる。すなわち、該化粧料配合用紫外線遮蔽剤を好適に配合される化粧料としては、ファンデーション、プレストパウダー、アイシャドー、アイライナー、ネイルエナメル、リップカラー、リップクリーム、リップグロウ、日焼け止めクリーム、サンオイル、ヘアスタイリングジェル、ウオーターグリース等の、従来より製造されている化粧料が好ましいものとして挙げられる。

【0060】本発明において、このような鱗片状シリカ凝集体粒子に紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物微粒子を担持させた微粒子複合体(シリカ-金属酸化物微粒子複合体)の化粧料への配合割合は、1～50重量%が好ましく、2～40重量%が特に好ましい。1%未満では十分な紫外線からの防護効果が得られず、また50重量%を越えると白化が著しくなる上、化粧料の使用感に変化をもたらす可能性が高くなるので好ましくない。

【0061】本発明において、鱗片状シリカ凝集体粒子に紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物微粒子を担持させた微粒子複合体は、化粧料配合用紫外線遮蔽剤として、従来から使用されていた無機顔料である体質顔料および/またはパール顔料と同様に使用することができる。上記のように、該複合粒子を配合した化粧料の例としては、ファンデーション、粉おしろい、固形おしろい、ほほ紅、アイシャドー等のメイクアップ化粧料、日焼け止め化粧料及び下地化粧料などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0062】具体的には、該微粒子複合体は、パラフィン、セレシン、流動パラフィン、ヒマシ油、モクロウ、ラノリン、ミツロウ、カルナバロウ、キャンデリラロウ、植物油、植物油エステル、脂肪酸、高級アルコール、およびスクワラン等の油脂あるいはロウ類;アルキル硫酸エステルナトリウム塩のような陰イオン性界面活性剤;アルキルトリメチルアンモニウムクロリドのような陽イオン性界面活性剤;アルキルジメチルアンモニウムベタインのような両イオン性界面活性剤;およびポリオキシエチレンアルキルエーテルのような非イオン性界面活性剤等の界面活性剤;樹脂;分散剤;色素;香料;

防腐剤；アルキレングリコール；着色顔料；無機粉末；有機粉末；トリエタノールアミン；溶剤等通常使用されている化粧料原料と混合することにより、所望の化粧料を得ることができる。

【0063】本発明において、上記化粧料配合用紫外線遮蔽剤の粒子表面が、シリコンオイル、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルコール、界面活性剤、その他の表面処理剤、表面改質剤によって表面処理したものも好適に使用できる。これらで処理し、表面が疎水化されたものは、化粧料に配合された際に化粧持ちを向上させる効果を有する。

【0064】以下、実施例により本発明の具体的な実施の態様を説明する。いうまでもないが、これらは本発明の技術的意義をより明確にするためのものであり、本発明の技術的範囲がこれらにより制限的に解釈されるものではない。

【0065】

【実施例】〔実施例1〕容量5000cm³のオートクレーブ（電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付）に、系内の総SiO₂/Na₂Oモル比が12.0になるように、粒径4.0mmのシリカヒドロゲル（SiO₂ 18.6重量%）2.371g、珪酸ナトリウム水溶液（SiO₂ 28.87重量%、Na₂O 9.38重量%、SiO₂/Na₂O=3.18mol/mol）551gを仕込み、これにイオン交換水1.078gを加えて、20rpmで攪拌しながら190℃で8時間水熱処理を行った。系内の総シリカ濃度はSiO₂として15.0重量%であった。

【0066】水熱処理物を濾過、水洗後、媒体流動乾燥機を用いて乾燥し、532gの微粉末を得た。

【0067】生成微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成相の同定を行ったところ、2θ=4.9°及び26.0°のピークを特徴とするシリカXの主ピーク以外に、ASTMカード番号31-1234、34-1382、37-386に該当するピークが認められた。また、該微粉末の吸油量（JISK5101）を測定したところ、106ml/100gであった。

【0068】生成物の形状をSEMで観察したところ、その一次粒子の形状は鱗片状であり、これが不規則に重なり合って間隙を有するシリカ凝集体粒子を形成していることが認められた。該鱗片状の一次粒子の平均厚さ0.04μmに対し、該厚さに対する板の平均最長長さは5μmでそのアスペクト比は125、板の平均最小長さは1.6μmでアスペクト比は40であった。なお、アスペクト比は、走査型電子顕微鏡により撮影された充分多数の鱗片状の一次粒子像にスケール等を当てて、厚さ、最長長さ、最小長さを測定することにより求めた。

【0069】さらに、該微粉末の結晶型遊離珪酸量をX線回折分析法により測定したところ、検出限界以下（2%未満）であることが判った。

【0070】つぎに、上記のシリカ凝集体粒子と、二酸化チタン微粒子（石原テクノ（株）製、商品名；TTO-51A、平均粒子径0.01~0.03μm）及び酸化亜鉛微粒子（住友大阪セメント（株）製、商品名；ZnO-310、平均粒子径0.03μm）とを、合計重量5.0gで、かつシリカ：二酸化チタン：酸化亜鉛の重量比率=68重量%：8重量%：24重量%になるよう秤量採取し、（株）シンマルエンタープライゼス製の振盪式粉体混合機（商品名；ターブラーシェイカーミキサーT2C型、容器容量100cm³、アルミナボール入り）に入れ、30分間混合した。

【0071】混合後の微粉末をSEMで観察したところ、〔図2〕に示すような状態にあり、シリカ凝集体粒子の表面及び間隙内表面に二酸化チタン及び酸化亜鉛微粒子が非常に均一に分散されて担持されていることが認められた。なお、シリカ凝集体粒子は、目視で確認できるほど大きく解砕されておらず、ほぼ元の形状を保持していることがわかった。

【0072】また〔図3〕は、該微粉末を液体のエポキシ樹脂に埋包し、樹脂が固化した後、これをミクロトームを用いて切り出した厚さ100Åの超薄切片のTEM写真である。二酸化チタン微粒子及び酸化亜鉛微粒子が、鱗片状シリカが不規則に重なり合って形成された極めて狭い間隙（空隙またはポケット）内に入り込み、いわば間隙に捕捉されて、それらが数珠状につながっている様子が明瞭に観察される。

【0073】一方、二酸化チタン微粒子及び酸化亜鉛微粒子のそれぞれ単独の粒子のTEM写真を各々〔図4〕、〔図5〕に示す。これらは一見して明らかなごとく多数の粒子が凝集した状態にあり、その一次粒子が分散性よく分離して存在しているものではない。これに対し、〔図3〕に示す本発明のシリカー微粒子複合体においては、全く様子が異なり、二酸化チタン微粒子及び酸化亜鉛微粒子は、それぞれの一次粒子が数珠状につながって配列されている状態が明瞭に観察され、極めて分散性良く担持されていることが判る。

【0074】次に、該微粉末0.4gにワセリン1.12g、流動パラフィン0.48gを添加し、3本ロールを用いて良く分散させて得たペーストを、厚さ2mmの石英板2枚の間に挟み込み、層厚が25μmになるまで展着させ、自記分光光度計を用いて200~700nmの波長光の透過率を測定した。400nm以上は可視光領域、400~280nmは紫外光領域である。紫外光領域における透過率が小さい程紫外線遮蔽効果が良いことを示し、可視光領域での透過率が大きい程、肉眼で観察される透明性が高いことを示す。結果は、500nmでは透過率79.2%、400nmでは透過率66.0%、360nmでは透過率10.5%、320nmでは透過率8.7%、290nmでは透過率8.0%であった。

【0075】以上のごとく、得られた微粒子複合体粉末は可視光透過率はかなり高く、これに加え紫外線領域での透過率は低いという、化粧料に配合する紫外線遮蔽剤として、極めて好ましい特性を示した。

【0076】以上から、該微粒子複合体粉末を使用し、これを配合した実施例3に示す固形ファンデーション、実施例5に示す乳化型ファンデーション、及び実施例7に示すリップグロウを製造した。

【0077】〔実施例2〕実施例1で製造したシリカ凝集体粒子と、二酸化チタン微粒子(石原テクノ(株)製、商品名; TTO-51A、平均粒子径0.01~0.03 μ m)及び酸化亜鉛微粒子(住友大阪セメント(株)製、商品名; ZNO-310、平均粒子径0.03 μ m)とを、合計重量5.0gで、かつシリカ:二酸化チタン:酸化亜鉛の重量比率=40重量%:15重量%:45重量%になるよう秤量採取し、(株)シンマルエンタープライゼス製の振盪式粉体混合機(商品名; ターブラーシェイカーミキサーT2C型、容器容量100cm³、アルミナボール入り)に入れ、30分間混合した。

【0078】次に、該微粉末0.4gにワセリン1.12g、流動パラフィン0.48gを添加し、3本ロールを用いて良く分散させて得たペーストを、厚さ2mmの石英板2枚の間に挟み込み、層厚が25 μ mになるまで展着させ、自記分光光度計を用いて200~700nmの波長光の透過率を測定した。結果は、500nmでは透過率72.4%、400nmでは透過率57.2%、360nmでは透過率4.3%、320nmでは透過率3.1%、290nmでは透過率2.7%であった。

【0079】以上のごとく、得られた本発明の微粒子複合体粉末は可視光透過率はかなり高く、これに加え紫外線領域での透過率は低いという、化粧料に配合する紫外線遮蔽剤として、極めて好ましい特性を示した。

【0080】以上から、該複合体粉末を使用し、これを配合した実施例6に示すサンスクリーンクリーム、及び実施例8に示すプレストパウダーを製造した。

【0081】〔実施例3〕実施例1の微粒子複合体粉末を使用し、該複合体粉末の配合割合が8.20重量%、該複合体粉末とソフトセリサイトSH(大日本化成(株)製)との配合割合が合計36.90重量%で、〔表1〕に示すような組成の固形ファンデーションを調製した。

【0082】固形ファンデーションの調製法は次のようにして行った。すなわち、まず粉体成分を混合し、粉碎機を通して粉碎後、高速ブレンダーに仕込み、これにバインダー成分及び防腐剤等を混合し、さらに顔料を加えて均一に混合する。これを粉碎機で処理し、篩を通して粒度を調整した後、金皿の容器で圧縮成型して固形ファンデーションを得るものである。

【0083】次に、得られた固形ファンデーションの紫

外線防御効果、及び使用感について以下のようにして評価した。

【0084】紫外線防御効果は、テープ(トロンスポアテープ;住友スリーエム(株)製)に、2mg/cm²または2 μ l/cm²になるように固形ファンデーションを均一に塗布し、SPF-290アナライザー(オプトメトリックス社製)を用いて、該塗布部6カ所の紫外線防御因子を測定し、SPFアナライザー専用ソフト(SPF OPERATING SOFTWARE VERSION 1.5120492)を用いてSPF値を算出した。

【0085】得られたファンデーションのSPF-290アナライザー測定で得られた、紫外線領域における防御指数曲線を〔図6〕に示す。

【0086】図において、縦軸は吸収強度であり、この数値が高い方が、紫外線防御効果が大きいことを示す(後出の〔図7〕、〔図8〕についても同じ。)

【0087】次に、得られた固形ファンデーションの使用感について評価した。

【0088】使用感については、化粧料の肌への伸び・付着性、化粧品の仕上がり感、及び塗布後の持続性について官能試験を行った。女性パネラー(12名)に、固形ファンデーションを通常の使用方法にて化粧してもらい、化粧料の肌への伸び・付着性、化粧料の仕上がり感及び塗布後の持続性(化粧崩れ)について、5;非常に良い、4;良い、3;普通、2;やや悪い、1;悪いの5段階で評価してもらった。評価した総得点からパネラー1人あたりの平均点を算出し、これを評価点として〔表2〕に示す判定符号を付した。

【0089】紫外線防御効果、及び使用感の評価結果を〔表3〕に示す。

【0090】〔比較例1〕実施例1の微粒子複合体粉末は使用せずに、ソフトセリサイトSHのみを36.90重量%配合し、〔表1〕に示すような組成の固形ファンデーションを、実施例3と同様の方法で調製した。

【0091】更に、得られた固形ファンデーションの紫外線防御効果、及び使用感について、実施例3と同様の方法で評価した。評価結果を〔表3〕に示す。

【0092】得られたファンデーションのSPF-290アナライザー測定で得られた、紫外線領域における防御指数曲線を〔図7〕に示す。

【0093】〔比較例2〕実施例1の微粒子複合体粉末は使用せずに、実施例1で使用した複合体粉末と同一の配合量になるように、シリカ凝集体粒子を5.57重量%、二酸化チタン微粒子(石原テクノ(株)製、商品名; TTO-51A、平均粒子径0.01~0.03 μ m)を0.66重量%、及び酸化亜鉛微粒子(住友大阪セメント(株)製、商品名; ZNO-310、平均粒子径0.03 μ m)を1.97重量%を各々個別に配合し、ソフトセリサイトとの配合割合が合計36.9重量

%で、〔表1〕に示すような組成の固形ファンデーションを、実施例3と同様な方法で調製した。

【0094】更に、得られた固形ファンデーションの紫外線防御効果、及び使用感について、実施例3と同様の方法で評価した。評価結果を〔表3〕に示す。

*【0095】得られたファンデーションのSPF-290アナライザー測定で得られた、紫外線領域における防御指数曲線を〔図8〕に示す。

【0096】

【表1】

構成成分	配合目的	実施例3	比較例1	比較例2
粉体部	シリコン処理タルク	基剤	4.74	4.74
	シリコン処理酸化チタン	被覆顔料	4.10	4.10
	シリコン処理マイカ	基剤	24.60	24.60
	ソフトセリサイトSH	基剤	28.70	36.90
	ナイロンパウダー	延展性賦与	9.84	9.84
	シリカ凝集体粒子	延展性賦与		5.57
	二酸化チタン(TiO-51A)	紫外線防御		0.66
	酸化亜鉛(ZnO-310)	紫外線防御		1.97
	実施例1の微粒子複合体	紫外線防御・延展性賦与	8.20	
	シリコン処理黄酸化鉄	着色剤	1.23	1.23
	シリコン処理ベンガラ	着色剤	0.41	0.41
	シリコン処理黒酸化鉄	着色剤	0.10	0.10
結合剤部	ジメチルポリシロキサン	結合剤基材	13.20	13.20
	サラコスHS*	結合剤基材	1.20	1.20
	スクワラン	結合剤基材	1.20	1.20
	サラコス913**	結合剤基材	2.40	2.40
防腐剤(パラベン類)		防腐剤	0.08	0.08
全量		100.0	100.0	100.0

* サラコスHS；ヒドロキシステアリン酸コレステリル(日清製油(株)製)

**サラコス913；イソノナン酸イソトリデシル(日清製油(株)製)

【0097】

【表2】

評価点	判定
5.0~4.5	◎
4.5未満~3.5	○
3.5未満~2.5	△
2.5未満	×

※実施例3及び比較例1、3の固形ファンデーションの、紫外線遮蔽性能及び使用感の評価結果を〔表3〕に示すが、実施例3で得られた固形ファンデーションは、比較例1、2に比して、高い紫外線防御効果を有し、かつ使用感も良好であることが判った。

【0098】

【表3】

評価項目	実施例3	比較例1	比較例2
(in vitro)SPF	10.0	5.7	7.6
化粧料の肌への伸び・付着性	◎	△	○
化粧料の仕上がり感	◎	△	△
塗布後の持続性	◎	△	○

【0099】〔実施例4〕容量5000cm³のオートクレーブ(電気加熱式、アンカー型攪拌羽根付)に、系★50に、粒径3.0mmのシリカヒドロゲル(SiO₂ 1

8.6重量%)3、226g及び水酸化ナトリウム水溶液(NaOH48.0重量%)238gを仕込み、これにイオン交換水536gを加えて、50rpmで攪拌しながら180°Cで6時間水熱処理を行った。系内の総シリカ濃度はSiO₂として15.0重量%であった。

【0100】水熱処理物を濾過、水洗後、媒体流動乾燥機を用いて乾燥し、450gの微粉末を得た。

【0101】生成微粉末を粉末X線回折スペクトルにより生成相の同定を行ったところ、 $2\theta=5.6^\circ$ 、 25.8° 及び 28.3° の主ピークを特徴とするシリカ-Yの主ピーク以外に、ASTMカード番号35-63、25-1332に該当するピークが認められた。また、該微粉末の吸油量(JISK5101)を測定したところ、102ml/100gであった。

【0102】生成物の形状をSEMで観察したところ、実施例1と同様、その一次粒子の形状は鱗片状であり、これが不規則に重なり合って間隙を有するシリカ凝集体粒子を形成していることが認められた。該鱗片状の一次粒子の平均厚さ0.05 μ mに対し、該厚さに対する板の平均平均最長長さは4 μ mでそのアスペクト比は80、板の平均最小長さは1.5 μ mで、アスペクト比は30であった。

【0103】さらに、該微粉末の結晶型遊離珪酸量をX線回折分析法により測定したところ、検出限界以下(2%未満)であることが判った。

【0104】つぎに、上記のシリカ凝集体粒子と、二酸化チタン微粒子(石原テクノ(株)製、商品名;TTO-51A、平均粒子径0.01~0.03 μ m)及び酸化亜鉛微粒子(住友大阪セメント(株)製、商品名;ZnO-310、平均粒子径0.03 μ m)とを、合計重量5.0gで、かつシリカ:二酸化チタン:酸化亜鉛の重量比率=68重量%:8重量%:24重量%になるよう秤量採取し、(株)シンマルエンタープライゼス製の振盪式粉体混合機(商品名;ターブラーシェイカーミキサーT2C型、容器容量100cm³、アルミナボール入り)に入れ、30分間混合した。

【0105】混合後の微粉末をSEMで観察したところ、シリカ凝集体粒子の表面及び間隙内表面に二酸化チタン及び酸化亜鉛微粒子が非常に均一に分散されて担持されていることが認められた。なお、シリカ凝集体粒子は、目視で確認できるほど大きく解砕されておらず、ほ

ぼ元の形状を保持していることがわかった。

【0106】次に、微粉末0.4gにワセリン1.12g、流動パラフィン0.48gを添加し、3本ロールを用いて良く分散させて得たペーストを、厚さ2mmの石英板2枚の間に挟み込み、層厚が25 μ mになるまで展着させ、自記分光光度計を用いて200~700nmの波長光の透過率を測定した。結果は、500nmでは透過率80.0%、400nmでは透過率67.2%、360nmでは透過率10.2%、320nmでは透過率8.6%、290nmでは透過率7.9%であった。

【0107】以上のごとく、得られた微粒子複合体粉末は可視光透過率はかなり高く、これに加え紫外線領域での透過率は低いという、化粧料に配合する紫外線遮蔽剤として、極めて好ましい特性を示した。

【0108】上記複合体粉末を使用し、その配合割合が8.20重量%、該複合粉体とソフトセリサイトSH(大日本化成(株)製)との配合割合が合計36.90重量%である以外は、実施例3と全く同様にして固形ファンデーションを調製した。

【0109】更に、このファンデーションの紫外線防御性能及び使用感を、実施例3と同様の方法で評価したところ、(in vitro)SPF値は10.3、使用感に関する、化粧品の肌への伸び・付着性、化粧料の仕上がり感、及び塗布後の持続性の各評価点は、4.8、4.5、及び4.6と、高い紫外線防御効果を有し、かつ使用感も良好であることがわかった。

【0110】〔実施例5〕実施例1で得られた微粒子複合体粉末を配合し、〔表4〕に示すような組成の乳化型ファンデーションを調製した。

【0111】調製法は次のとおりである。すなわち、全量を仕込める容器に〔表4〕に示す(1)~(7)の成分を60~70°Cに加熱し、ホモジナイザーで均一化し、さらに(8)~(13)の成分を加えて均一に分散させる。また、(14)~(17)の成分を予め60~70°Cで均一溶解したのち、これを(1)~(13)の成分に添加し、乳化を行う。これをホモジナイザーで均一化し、その後30°C以下まで冷却し、適当な容器に充填して、乳化型ファンデーションを得た。

【0112】

【表4】

組成	重量%
(1) ポリエーテル変性シリコン(乳化剤)	2.0
(2) セスキオレイン酸ソルビタン(乳化剤)	3.0
(3) マイクロクリスタリンワックス(稠度調整剤)	10.0
(4) イソノナン酸イソトリデシル(基剤)	10.0
(5) スクワラン(基剤)	10.0
(6) ジメチルジメチルホモヘキサメチルシロキサン(安定剤)	1.0
(7) プロピルパラベン(防腐剤)	0.1
(8) 二酸化チタン(被覆顔料)	8.0
(9) タルク(基剤)	2.0
(10) 実施例1の複合体粉末(紫外線防御・延展性賦与)	10.0
(11) 黄酸化鉄(着色剤)	2.0
(12) ベンガラ(着色剤)	0.5
(13) 黒酸化鉄(着色剤)	0.1
(14) 精製水(基剤)	32.1
(15) 1,3-ブチレングリコール(保湿剤)	8.0
(16) メチルパラベン(防腐剤)	0.2
(17) 硫酸マグネシウム(安定剤)	1.0
合計	100.0

得られた乳化型ファンデーションは、肌へののび、付着性が良く、しっとりとした感じで自然に仕上がり、持続性が優れていた。また、皮膚刺激が少なく、紫外線防御効果が高かった。

【0113】〔実施例6〕実施例2で得られた複合体粉末を配合し、〔表5〕に示すような組成のサンスクリーンクリームを調製した。

【0114】調製法はつぎのとおりである。すなわち、全量を仕込める容器に〔表5〕に示す(1)～(7)の*

*成分を75～85℃に加熱し、これに別の容器で75～85℃で均一溶解した(8)～(12)の成分を添加し、乳化を行う。さらに実施例2の複合体粉末(13)を加えた後、ホモジナイザーで均一化する。その後、30℃以下まで冷却し、適当な容器に充填して、サンスクリーンクリームを得た。

【0115】

【表5】

21

22

組成	重量%
(1) ステアリン酸(乳化剤)	4.0
(2) 自己乳化型モノステアリン酸グリセリン(乳化剤)	3.0
(3) セタノール(補助乳化剤)	2.0
(4) サラシミツロウ(稠度調整剤)	3.0
(5) オリーブ油(基剤)	5.0
(6) スクワラン(基剤)	10.0
(7) プロヒルバラベン(防腐剤)	0.1
(8) ニューテック TE (乳化剤)(テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム)*	1.0
(9) プロピレングリコール(保湿剤)	7.0
(10) ベントナイト(安定剤)	0.5
(11) メチルバラベン(防腐剤)	0.2
(12) 精製水(基剤)	49.2
(13) 実施例2の複合体粉末(紫外線防御・延展性賦与)	15.0
合計	100.0

* BASF社製

得られたサンスクリーンクリームは、皮膚刺激が少なく、肌への伸びも良く、化粧仕上がりが自然で、持続性に優れ、紫外線防御効果も高かった。

【0116】〔実施例7〕実施例1で得られた複合体粉末を配合し、〔表6〕に示すような組成のリップグロウを調製した。

【0117】調製法はつぎのとおりである。全量を仕込める容器に〔表6〕に示す(1)～(9)の成分を75～85℃に加熱し均一に溶解する。次いで(10)～*

*(12)の各成分を添加し、ディスパーで均一に分散した後、金型に流し込み、急冷して固化させる。固結物を型から取り出し容器に装填して、リップグロウを得た。

【0118】得られたリップグロウは、伸びが良く、化粧仕上がり自然で、潤いが保たれ、唇への刺激が少なく、紫外線防御効果が高かった。

【0119】

【表6】

組成	重量%
(1) カルナウバロウ(ワックス)	4.5
(2) キャンデリラロウ(ワックス)	9.0
(3) セレシン(ワックス)	2.5
(4) サラシミツロウ(ワックス)	1.5
(5) カカオ脂(基剤)	4.0
(6) ショ糖脂肪酸エステル(基剤)	2.0
(7) ラノリン(基剤)	20.0
(8) BHT(酸化防止剤)	0.1
(9) 流動パラフィン(基剤)	44.4
(10) 実施例1の複合体粉末(紫外線防御・延展性賦与)	5.0
(11) 赤色3号アルミニウムレーキ(着色剤)	適量
(12) 香料(香調賦与)	適量
合計	100.0

【0120】〔実施例8〕実施例2で得られた複合体粉末を配合し、〔表7〕に示すような組成のプレストパウダーを調製した。

※【0121】調製法はつぎのとおりである。すなわち、粉体成分(1)～(7)を混合し、粉碎機を通して粉碎を行う。これを高速ブレンダーに移し、(8)、(9)

の成分を加えて均一に混合する。さらに、粉碎機で処理し、篩を通して粒度を揃えた後、金皿の容器で圧縮成型を行い、プレストパウダーを得た。

*【0122】

【表7】

*

組成	重量%
(1) ソルゲル法で得られたシリカ-金属酸化物複合粒子(基剤) *	50.0
(2) タルク(基剤)	17.0
(3) N-ラウロイルリジン(延展性・保湿性賦与)**	5.0
(4) 実施例2の複合体粉末(紫外線防御・延展性賦与)	20.0
(5) 黄酸化鉄(着色剤)	2.0
(6) 黒酸化鉄(着色剤)	0.2
(7) ベンガラ(着色剤)	0.7
(8) メチルパラベン(防腐剤)	0.1
(9) メチルポリシロキサン(結合剤)	5.0
合計	100.0

*大日本化成社製 **味の素社製(商品名: アミホープLL)

得られたプレストパウダーは、伸びが良く、化粧仕上がりが自然で、ファンデーションの持続性を高め、紫外線防御効果が高かった。

【0123】〔実施例9〕実施例2で得られた複合体粉末を配合し、〔表8〕に示すような組成の制汗ローションを調製した。

20※【0124】調製法はつぎのとおりである。すなわち、(1)～(4)の成分を均一に溶解し、これに(5)、(6)の成分を順次添加して、全体を均一にした後、適当な容器に充填する。

【0125】

【表8】

*

組成	重量%
(1) 精製水(基剤)	77.9
(2) エタノール(基剤・清涼剤)	8.0
(3) 1,3-ブチレングリコール(保湿剤)	3.0
(4) メチルパラベン(防腐剤)	0.1
(5) 実施例2の複合体粉末(紫外線防御・延展性賦与)	10.0
(6) ハマメリス抽出物(植物抽出液)	1.0
合計	100.0

得られた制汗ローションは、サッパリとした仕上がりで、デオドラント効果にすぐれ、汗によるベタツキが抑えられ、紫外線防御効果が高かった。

【0126】

【発明の効果】本発明の鱗片状シリカ凝集体粒子に紫外線遮蔽機能を有する金属酸化物微粒子を担持、複合化させてなる微粒子複合体を、紫外線遮蔽剤として配合した化粧料は、紫外線防御効果が高く、皮膚への安全性に優れ、さらっとした使用感で、肌への付着性が良く、化粧の仕上がりが状態が良好で、化粧の持続性にも優れた化粧料である。

【図面の簡単な説明】

【図1】シリカ凝集体粒子の粒子構造を示す走査型電子

★顕微鏡写真

【図2】シリカー金属酸化物微粒子複合体の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真

40

【図3】シリカー金属酸化物微粒子複合体の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真

【図4】二酸化チタン微粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真

【図5】酸化亜鉛微粒子の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真

【図6】実施例3の紫外線領域における防護指数曲線を示すグラフ

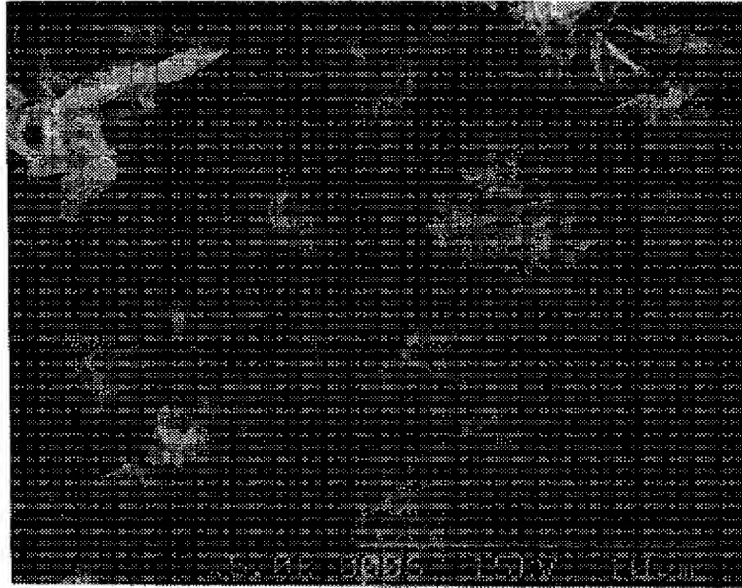
【図7】比較例1の紫外線領域における防護指数曲線を示すグラフ

【図8】比較例2の紫外線領域における防護指数曲線を

示すグラフ

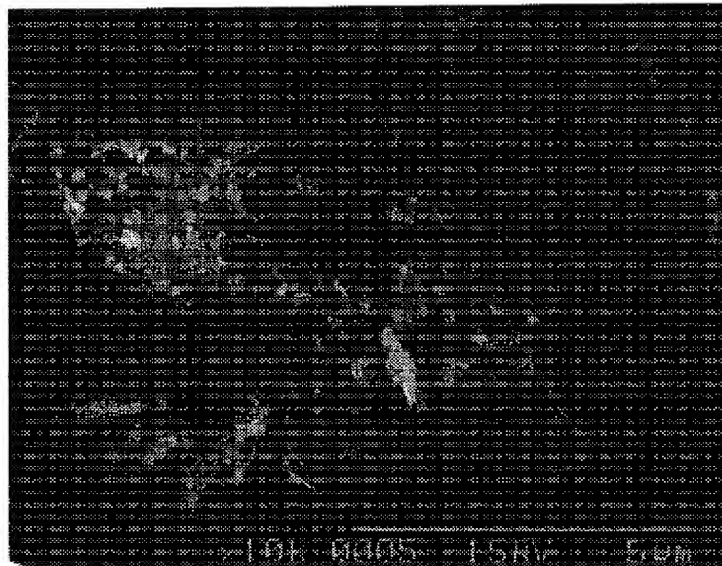
【図1】

図面代用写真



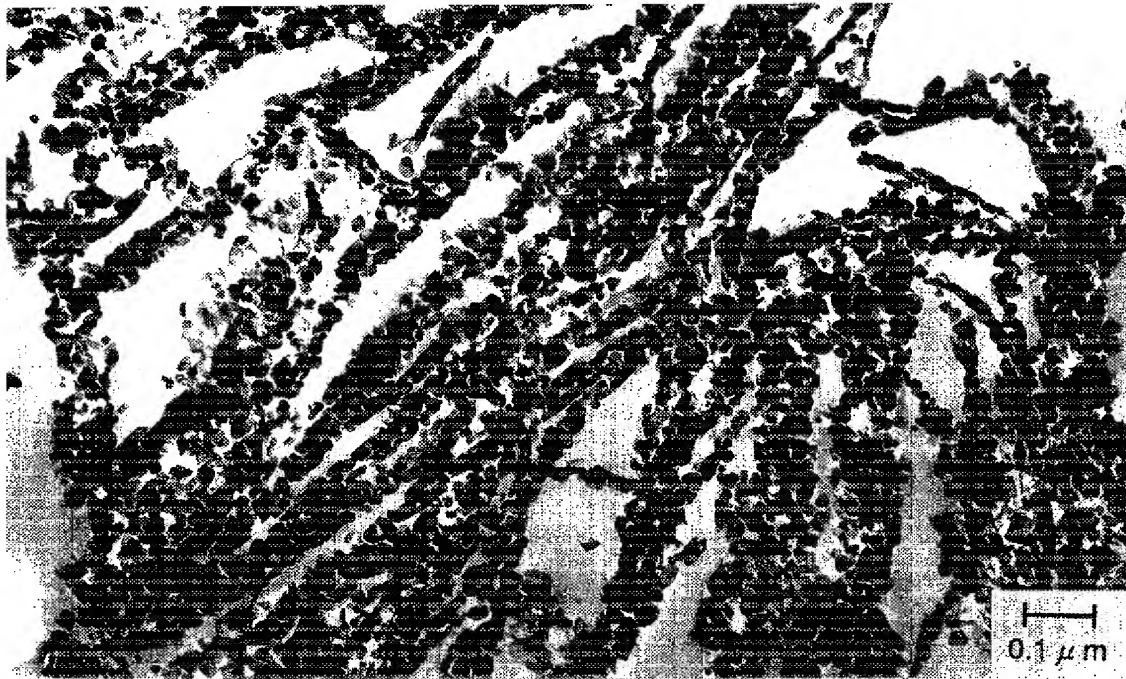
【図2】

図面代用写真



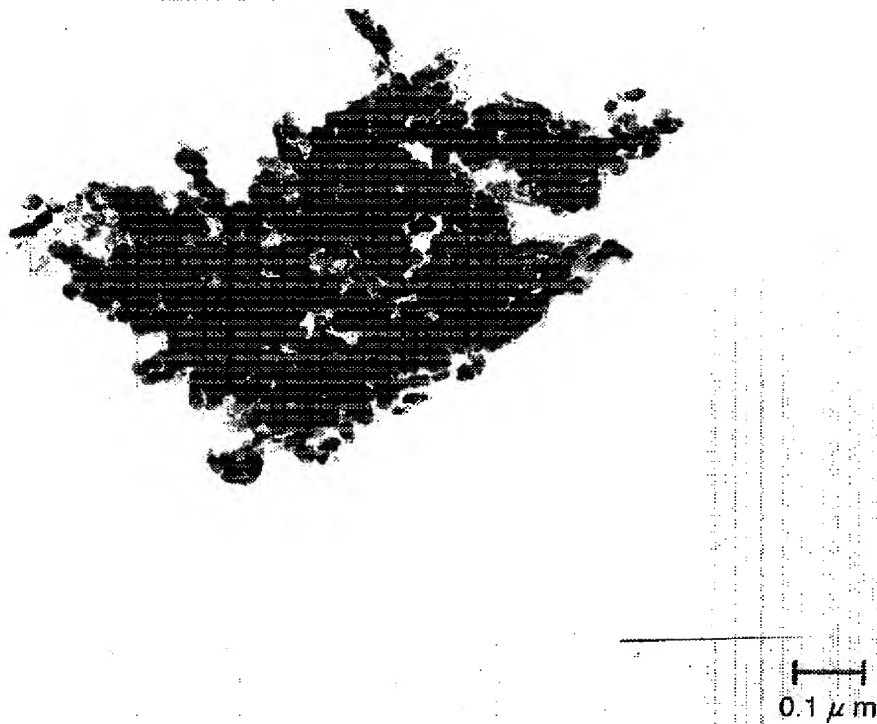
【図3】

図面代用写真



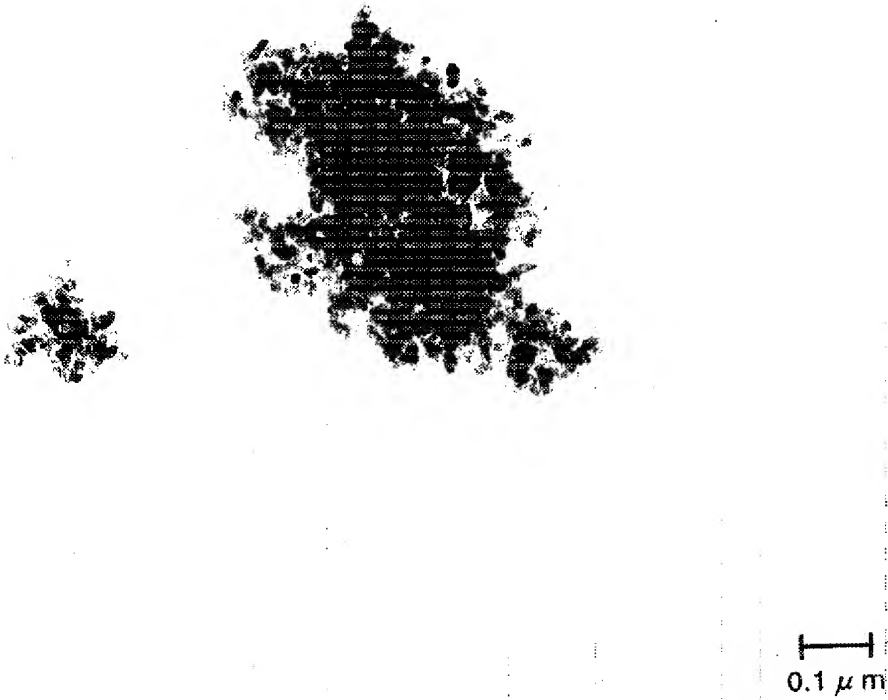
【図5】

図面代用写真

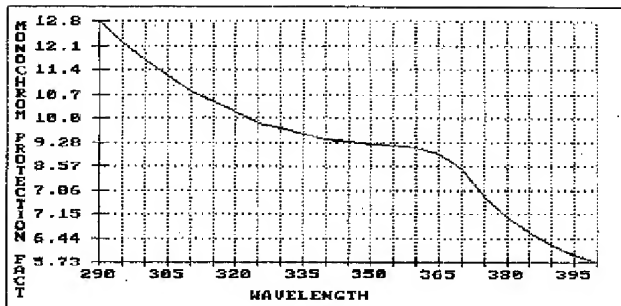


【図4】

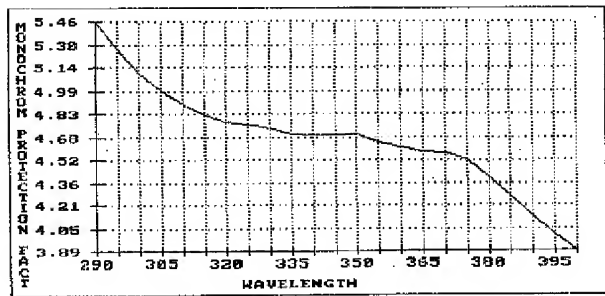
図面代用写真



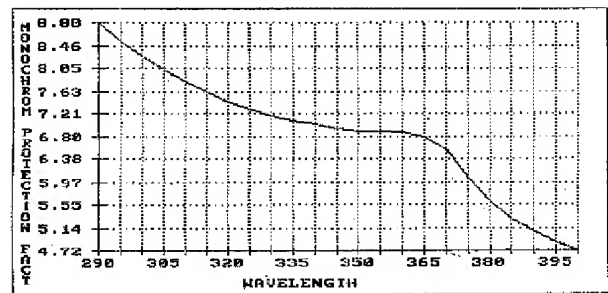
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 田中 正治
福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞
海化学工業株式会社内
(72)発明者 井上 真樹
福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞
海化学工業株式会社内
(72)発明者 小野 英一
福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞
海化学工業株式会社内

(72)発明者 佐々木 隆好
福岡県北九州市若松区北湊町13番1号 洞
海化学工業株式会社内
(72)発明者 尾崎 忠明
大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番11号
岩瀬コスファ株式会社内
(72)発明者 吉岡 隆嗣
大阪府大阪市中央区道修町1丁目7番11号
岩瀬コスファ株式会社内